

論文 粗大毛細管空隙の空間分布特性とセメントペーストの透水性の関係

米山 義広^{*1}・五十嵐 心一^{*2}

要旨：セメントペーストの反射電子像の画像解析において検出される粗大毛細管空隙の2点相関関数を求め、それから評価される透水性（物質透過性）に関するパラメータと、セメントペーストの透水係数の関係を検討した。一般的な多孔質材料に適用されている関係式が、粗大な毛細管空隙を対象とした場合のセメントペーストにも適用が可能なようであり、また、画像解析法で対象としている粗大な毛細管空隙を適切に評価することで、セメントペーストの透水性を推定できる可能性が示された。

キーワード：反射電子像，粗大毛細管空隙，2点相関関数，透水性

1. 序論

コンクリート構造物の劣化現象は物質の移動経路となる細孔構造が大きく関係しており、細孔構造を適切に評価することは、コンクリートの耐久性を推定するうえで重大な意義を有する。

細孔構造の特徴は体積率と比表面積（細孔径分布）の2つの幾何学的特徴量に反映されるが、セメント硬化体の細孔構造の測定に用いられる水銀圧入法では、測定の原理上、有意な量として評価できる細孔構造の特徴量は体積率だけであると言われている¹⁾。一方、材料組織のランダム性を仮定したステレオロジーを前提とする反射電子像の画像解析法においては、細孔構造の幾何学的特徴が直接評価でき、2次元の反射電子像にて観察される空隙の量が、コンクリートの強度や物質透過性と相関性を有することが明らかにされている²⁾。

しかし、コンクリートの物性は単に細孔の総量だけでは決まらず、その他の幾何学的特徴が大きく関係している。著者らは³⁾、反射電子像の画像解析にて検出される粗大な毛細管空隙に対して2次のステレオロジーパラメータである2点相関関数を求めることにより、2次元断面の情報から3次元構造の幾何学的特徴に関する総量以外の有意な情報が定量的に得られることを示している。

一般に、この2点相関関数からは多孔質材料の巨視的物性に関係した種々のパラメータを得ることができ、その中には透水性（物質透過性）に関するパラメータも含まれ、これを用いれば材料の透水性を推定することも可能である。しかし、セメント系材料の電子顕微鏡観察において観察される細孔構造には、ハドリー粒子のような周りの細孔から孤立した空隙や、水和反応生成物の充填により不連続となった空隙が多数存在すると考えられ、さらには画像解析の分解能以下の微細な毛細管空隙は検出されない。そのため、一般的な多孔質材料において用いられる透水性モデルを直接セメント系材料に適用することは困難である。一方、Wongらは⁴⁾、反射電子像観察により検出された粗大な毛細管空隙の体積率と比表面積はモルタルの透水性と密接に関連し、そのような粗大な空隙の特徴は物質移動の評価パラメータとなり得るとしている。

本研究では、反射電子像の画像解析法にて検出されるセメントペーストの粗大毛細管空隙の2点相関関数を求め、それから透水性に関する2, 3のパラメータを評価し、一般的な多孔質材料において適用されている関係式を、セメントペーストに適用する。そして、全毛細管空隙を特性化するのではなく、画像解析法で対象としているような粗大な毛細管空隙の特徴から、セメン

*1 金沢大学大学院 自然科学研究科社会基盤工学専攻（正会員）

*2 金沢大学助教授 大学院自然科学研究科 博（工）（正会員）

トペーストの透水性を推定する可能性について検討することを目的とする。

2. 実験概要

2.1 使用材料およびセメントペーストの配合

セメントは普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³，比表面積 3310cm²/g）を使用し，JIS R5201 に従って，水セメント比が 0.4, 0.45, 0.5, 0.55 および 0.6 のセメントペーストを練混ぜ，直径 5cm，高さ 10cm の円柱供試体を作製した。セメントペースト打ち込み後 24 時間にて脱型し，所定材齢まで 20℃の水中養生を行った。

2.2 反射電子像観察および画像解析

材齢 1 日，3 日，および 7 日にて厚さ 10mm，直径 25mm 程度の円盤状試料を切り出した。なお，水セメント比が 0.6 のセメントペーストにおいては，ブリージングの影響を考慮し，試料採取位置が常に一定になるように，特に注意を払った。試料採取後，エタノールを使用した傾斜溶媒置換法により内部水分を除去し，さらに t-ブチルアルコールによる置換を行い，凍結真空乾燥を行った。その後，真空樹脂含浸装置にてエポキシ樹脂を含浸させ，エポキシ樹脂の硬化後，表面を耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを使用して注意深く研磨し，表面に金-パラジウム蒸着を施して，反射電子像観察試料とした。走査型電子顕微鏡を用い，観察倍率 500 倍にて無作為に抽出した 10 断面の反射電子像をコンピュータに取り込んだ(図-1)。1 画像は 1148 × 1000 画素からなり，1 画素は約 0.22 μm に相

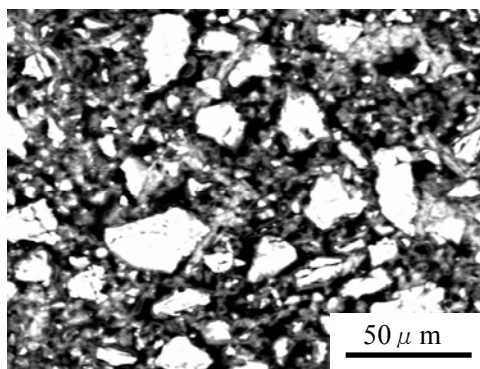


図-1 反射電子像の例
(W/C=0.6，材齢 1 日)

当する。取り込んだ 10 枚の画像に対してグレースケールに基づいて 2 値化を行い，未水和セメント粒子および粗大毛細管空隙を抽出した 2 値像を得た。それぞれの画素数を計数することにより面積率を求め，ステレオロジーの原則に基づき，これを体積率に等しいとした。

2.3 セメントペーストの透水係数の推定

求められた未水和セメント粒子の体積率と練混ぜ初期のセメントの体積率の差から，(1)式によりセメントの水和度 α を求めた。

$$\alpha = 1 - \frac{VC_{BEI}}{VC_0} \quad (1)$$

VC_{BEI}：画像解析による未水和セメント体積率

VC₀：配合時のセメントの体積率

求めた水和度から，Powers の水和反応モデルに基づいてセメントゲルの体積を求めた。全体積から未水和セメントおよびセメントゲルの体積を引くことにより，全毛細管空隙量を求め，参考文献[5]にて与えられるグラフよりセメントペーストの透水係数 k を推定した。

2.4 2 点相関関数⁶⁾

(1) 定義

2 点相関関数とは，ある一定の長さの線分をランダムに落としたときにその両端が同一相に載る確率であり，幾何学的特徴の 1 つである空間配置を評価する確率関数である。今，セメントペースト中の粗大毛細管空隙を P とし，任意の点 $\mathbf{x}_i$ ($i=1, 2, \dots, n$) に関して次のような指示関数を定義する。

$$I(\mathbf{x}_i) = \begin{cases} 1 & (\mathbf{x}_i \in P) \\ 0 & (\mathbf{x}_i \notin P) \end{cases} \quad (2)$$

$\mathbf{x}_i \in P$ である確率を $P\{I(\mathbf{x}_i) = 1\}$ と書くと，任意の距離離れた 2 点 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_n$ が同一相に載ることは同時確率 $P\{I(\mathbf{x}_1) = 1, I(\mathbf{x}_n) = 1\}$ で与えられ，2 点相関関数 $S_2^{(P)}(\mathbf{r})$ は(3)式で定義される。

$$\begin{aligned} S_2^{(P)}(\mathbf{r}) &= \langle I(\mathbf{x}_1)I(\mathbf{x}_n) \rangle \\ &= P\{I(\mathbf{x}_1) = 1, I(\mathbf{x}_n) = 1\} \end{aligned} \quad (3)$$

ここに， $\mathbf{r} = |\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_1|$ は 2 点間距離を表し， $\langle \rangle$

は期待値を意味する。

2点相関関数からは、3次元空間量のパラメータである比表面積 S_V や、多孔質材料の透水性(物質透過性)に関するパラメータ λ が求められ、その定義は次式にて与えられる。

$$S_V = -4 \times \frac{d}{dr} S_2^{(P)}(r) \Big|_{r=0} \quad (4)$$

$$\lambda = \left(\int_0^\infty [S_2^{(P)}(r) - \{S_2^{(P)}(0)\}^2] r dr \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

また、空隙の体積率を $\phi = \{S_2^{(P)}(0)\}$ とすると、パラメータ λ は多孔質材料の透水係数(物質移動係数) k (次元: L^2) の上界値に現れ、次式のような関係がある。

$$k \leq a \frac{\lambda^2}{(1-\phi)^2} \quad a: \text{定数} \quad (6)$$

一方、空隙の比表面積 S_V と透水係数 k を結び付ける関係式としては Kozeny-Carman 式があり、その関係は(7)式で与えられる。

$$k = b \frac{\phi^3}{S_V^2} \quad b: \text{定数} \quad (7)$$

以上は線分の両端が同一相に載る確率関数とそれに関連したパラメータであるが、これとは別に、線分全体が同一相に載る確率も求めることができる。これを2点直線経路相関関数 $L_2^{(P)}(r)$ と呼ぶことにすると、2点直線経路相関関数は幾何学的特徴の2次元的な連続性を評価する確率関数であり、その定義は(8)式に示すとおりである。

$$\begin{aligned} L_2^{(P)}(r) &= \langle I(x_1) \cdot I(x_j) \cdot I(x_n) \rangle \\ &= P\{ I(x_1)=1 \cdots, I(x_j)=1 \cdots, \\ &\quad \cdots I(x_n)=1 \} \end{aligned} \quad (8)$$

ここに、点 x_j は点 x_1 と x_n を結ぶ直線上の点である。

(2) 計算方法

本研究では2点相関関数を求めるために放射線のテンプレートをを用いた(図-2)。粗大毛細管

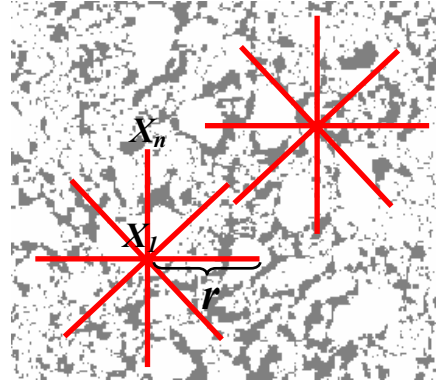


図-2 2値像の例と放射線テンプレートの模式図(黒:空隙相)

空隙の抽出画像に対して、任意の位置に所定の長さを持ったテンプレートを載せ、原点と各方向の放射線の先端が粗大毛細管空隙上に載るかを判定した。この操作を画像上の複数の箇所まで総点数 10000 点となるまで繰り返し行い、放射線の長さは 0 から最大 100 画素まで変化させて、それぞれの距離に対応する2点相関関数を求めた。また、以上の試行において、放射線の長さを 0 から 350 画素まで変化させて、2点間の直線経路全体が粗大毛細管空隙に載るかを判定することにより、2点直線経路相関関数を求めた。

3. 結果および考察

図-3 は水セメント比 0.4, 0.5 および 0.6 の粗大毛細管空隙の2点相関関数を示したものである。水セメント比が高いほど2点相関関数値は高く、任意の空隙の近傍には多数の空隙画素が

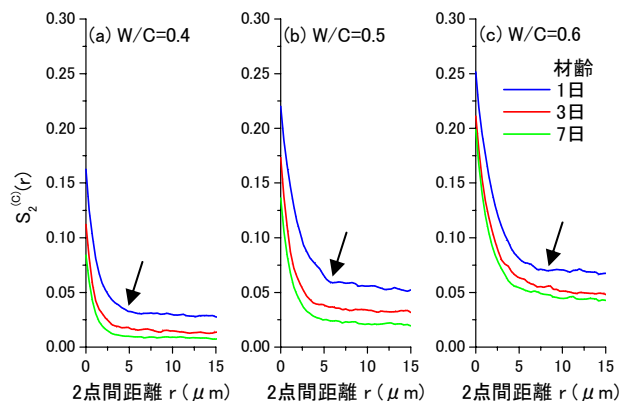


図-3 2点相関関数の経過変化

存在していることがわかる。また、空隙の分布が完全にランダムになるまでの距離（図中矢印＝相関距離）にも差が認められ、高水セメント比ほどその距離は大きく、この距離の相の粒子寸法依存性を考慮するならば、寸法の大きな空隙が存在していることを反映している。空隙は水和反応生成物によって充填されていくため、いずれの水セメント比においても材齢の進行にともなって2点相関関数値は低下し、ランダム分布になるまでの距離も小さくなる傾向が認められる⁶⁾。しかし、水セメント比によってその値は異なっており、高水セメント比では材齢が進行しても、依然として大きな寸法の空隙を有した細孔構造を形成していることがわかる。

図-4は粗大毛細管空隙の2点直線経路相関関数を示したものである。水セメント比が高いほど同一距離に対する2点直線経路相関関数値および2点直線経路相関関数が0に収束する距離 L_{pmax} は長く、このことから連続性の高い空隙が存在していることがわかる。材齢の進行にともなって2点直線経路相関関数値、および2点直線経路相関関数が0に収束する距離は低下しており、水セメント比0.4の材齢7日では $5\mu m$ を超えるような直線的な連続性を持つ空隙はほとんど存在せず、空隙率も材齢1日の半分以下に減少し、水和反応による空隙の充填と細分化が急速に進行したものと考えられる。一方、水セメント比が0.6のセメントペーストの材齢1日から7日における粗大な毛細管空隙率の変化は高々5%程度であり、水セメント比0.4では存在

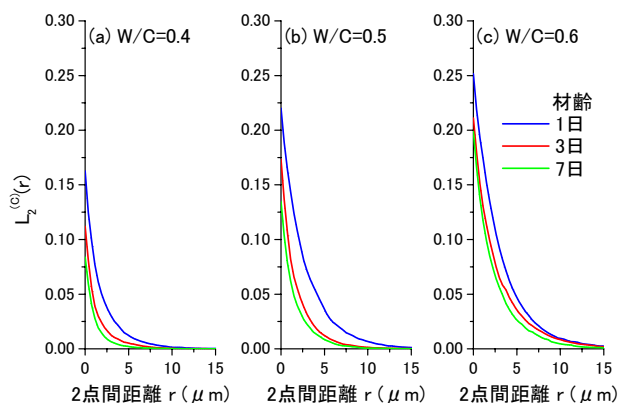


図-4 2点直線経路相関関数の経時変化

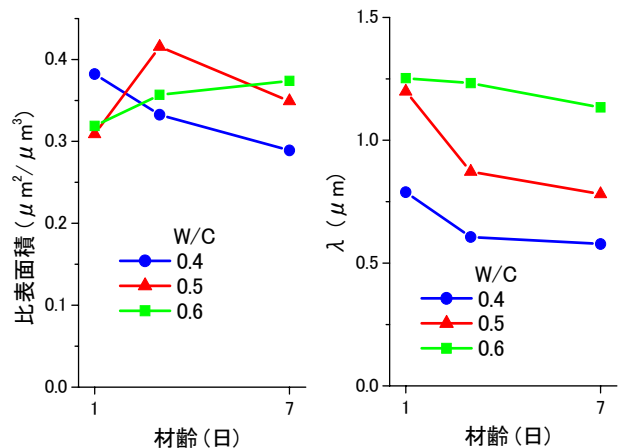


図-5 比表面積の経時変化

図-6 パラメータλの経時変化

しない $5\mu m$ を超えるような直線的な連続性をもつ空隙も多数存在していることがわかる。

図-5は2点相関関数から求めた粗大毛細管空隙の比表面積 S_v の材齢の進行にともなう変化を示したものである。水セメント比0.4の材齢1日におけるセメントペーストの粗大毛細管空隙の比表面積は他の水セメント比よりも高くなっているが、粗大毛細管空隙の絶対量が少ないこと（図-3, 図-4）を考慮すると、水セメント比0.4では初期における空隙の細分化の程度が大きいことがわかる。材齢の進行による粗大毛細管空隙の比表面積の変化は水セメント比によって異なる傾向を示しており、水セメント比0.6では空隙の絶対量が減少しても、空隙の細分化も進行したため、材齢の進行とともに比表面積が若干増加したと考えられる。一方、水セメント比0.4では材齢7日における空隙の絶対量は材齢1日の半分以下に減少しており（図-3）、空隙の細分化が進行する一方で、反応生成物の充填により空隙の消失する割合が高くなるため、空隙の比表面積は低下したものと考えられる。水セメント比0.5では、初期においては空隙の充填とともに細分化も急速に進行するが、その後は空隙の充填される割合が高くなったため、比表面積は低下したものと考えられる。

図-6は2点相関関数から求めたパラメータλの材齢の進行にともなう変化を示したものである。λは空隙がランダム分布よりも強い相関性

を持って分布する確率の 1 次モーメント，すなわちその範囲における分布の重心を反映する値であり，この値が大きいことは任意の空隙の周囲に存在する空隙の相関性が強く，その状態が遠距離までの範囲にわたって続いていること意味している。図-3 に示したように，高水セメント比ほど任意の空隙から遠距離までの範囲にわたって相関性の強い分布状態が続いているため，いずれの材齢においても水セメント比が高いほどパラメータ λ の値は高くなっている。材齢の進行にともなう反応生成物の充填によって空隙同士の相関性は失われていくためパラメータ λ は減少しているが，高水セメント比では空隙の細分化によって比表面積は増大し（図-5），2 点相関関数の初期勾配（ $dS_2^{(p)}(r)/dr|_{r=0}$ ；(4)式）が急勾配になっていることがわかる。そのため 2 点相関関数が短い距離においてランダム分布確率に収束し，このこともパラメータ λ の減少と大きく関係している。

図-7 はセメントペーストの透水係数 k と粗大毛細管空隙の体積率 ϕ との関係を示したものである。水セメント比 0.5, 0.55, 0.6 の材齢 1 日および 0.6 の材齢 3 日の全毛細管空隙量は極めて高く，参考文献[5]のグラフから透水係数を推定することができないためこの 4 点を除いてプロットすると，透水係数は粗大毛細管空隙率の増大にともない指数的に増大する傾向にあり，これは，全毛細管空隙率を用いた場合と同様の傾向を示すものである。

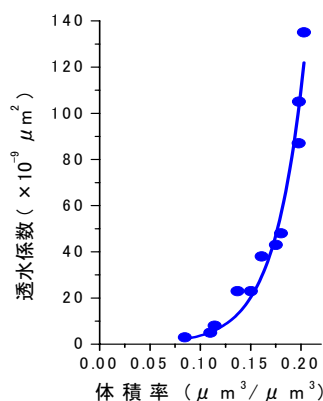


図-7 透水係数と体積率の関係

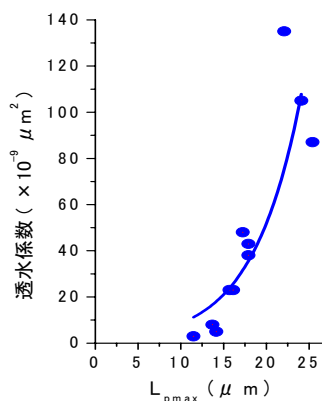


図-8 透水係数と L_{pmax} の関係

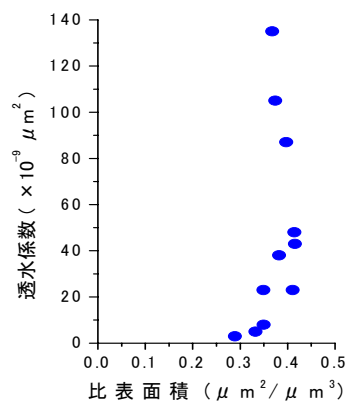


図-9 透水係数と比表面積の関係

図-8 はセメントペーストの透水係数 k と 2 点直線経路相関関数が 0 に収束する距離 L_{pmax} との関係を示したものである。 L_{pmax} は粗大毛細管空隙の直線的な連続性を反映した指標であり， L_{pmax} が $15 \mu m$ よりも低い場合は L_{pmax} が増大しても透水係数の変化はあまり大きくはない。しかし， L_{pmax} が $15 \mu m$ を超えると透水係数は著しく増大する傾向を示している。Powers らは⁷⁾，全毛細管空隙量がある値以下になると，水和反応生成物によって毛細管空隙が不連続な構造となるため，セメントペーストの透水性は著しく低下すると述べており，図-8 は粗大毛細管空隙の直線的な連続性にもそのような限界値が存在する可能性を示唆している。

図-9 はセメントペーストの透水係数 k と粗大毛細管空隙の比表面積 S_v との関係を示したものであるが，両者の間には明確な対応関係は認められない。Wong らは⁴⁾，反射電子像観察により特性化された毛細管空隙の比表面積も物質移動の評価パラメータとなり得ることを示しているが，水和反応過程において空隙は充填と細分化が進行し，その進行度合いは水セメント比によって大きく異なる。そのため，全空隙量の一部である粗大空隙の比表面積の変化は水セメント比によって異なる傾向を示し（図-5），粗大空隙の比表面積だけで透水性を推定することは困難であると考えられる。

図-10 はセメントペーストの透水係数 k とパラメータ $\lambda^2/\{1-\phi\}^2$ との関係を示したもので

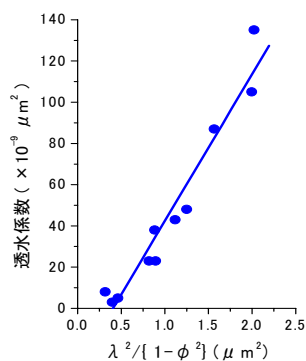


図-10 透水係数と $\lambda^2/[1-\phi]^2$ の関係

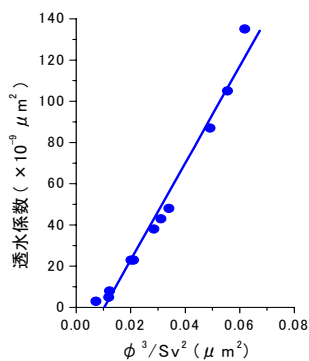


図-11 透水係数と ϕ^3/S_v^2 の関係

あるが、両者の間には直線的な関係が認められる。(5)および(6)式は全空隙が互いに連結しているような多孔質材料に対して適用される関係式であるが、本実験の観察対象であるセメントペースト中の粗大な細孔に関しても同様の対応が存在することを示している。換言すれば、セメントペーストの透水性は粗大な空隙構造に強く影響を受け、全毛細管空隙の一部を適切に定量評価することで、セメントペーストの透水性が推定できる可能性を示している。

図-11 はセメントペーストの透水係数 k とパラメータ ϕ^3/S_v^2 との関係を示したものであり、両者の間には直線で近似できるような関係が認められる。前述のように、空隙の比表面積の変化は、空隙の細分化と空隙量そのものの減少の両者の影響を受けるため、材齢の進行にともなう変化の傾向は水セメント比によって異なる。そのため比表面積だけを用いてセメントペーストの透水性を推定することは困難であったが、粗大毛細管空隙の体積率と組み合わせることにより透水性が推定できること、およびそのパラメータが反射電子像の 2 点相関関数から求められることを示すものと考えられる。

4. 結論

(1) 画像解析により求めた粗大毛細管空隙量、およびその直線的な連続性の最大値を強く反映した 2 点直線経路相関関数が 0 に収束する距離は、セメントペーストの透水係数と良好な相関性が認められた。

- (2) 粗大毛細管空隙の比表面積とセメントペーストの透水係数との間には相関性は認められず、必ずしも粗大な毛細管空隙の比表面積が物質移動の評価パラメータとなり得るわけではないことが示された。
- (3) セメントペースト中の粗大な空隙に対して、一般的な多孔質材料に適用される関係式は成立し、毛細管空隙の一部を定量評価することでセメントペーストの透水性が推定できる可能性が示唆された。

参考文献

- 1) Alford, N. M. and Rahman, A. A. : An assessment of porosity and pore sizes in hardend cement pastes, Journal of Materials Science, Vol.16, pp.3105-3114, 1981
- 2) 田野原孝之, 五十嵐心一 : セメント硬化体の物質透過性に及ぼす粗大毛細管空隙の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.823-828, 2006
- 3) 五十嵐心一ら : 毛細管空隙の空間分布特性の定量評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.593-598, 2006
- 4) Wong, H. S. et al : Estimating transport properties of mortars using image analysis on backscattered electron images, Cement and Concrete Research, Vol.36, No.8, pp.1556-1566, 2005
- 5) Powers, T. C. : The physical structure and Engineering properties of concrete, Research Department Bulletin 90, Portland Cement Association, pp.1-28, 1958
- 6) Coker, D. A. and Torquato, S. : Morphology and physical of Fontainebleau sandstone via a tomographic analysis, Journal of Geophysical Research, Vol.101, No.8, pp.17497-17506, 1996
- 7) Powers, T. C. et al : Capillary continuity or discontinuity in portland cement paste, Journal of the Portland Cement Association, Research and Development Laboratories, Vol.1, No.2, pp.38-48, 1959